

СПЕКТРОСКОПИЯ КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

УДК 535.34:548.0

ЭКСИТОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СЕГНЕТОЭЛАСТИКОВ Cs_2CdI_4 и Rb_2CdI_4

© 2010 г. В. К. Милославский*, О. Н. Юнакова*, Е. Н. Коваленко**

*Харьковский национальный университет, 61077 Харьков, Украина

**Харьковский национальный университет радиоэлектроники, 61166 Харьков, Украина

E-mail: Vladimir.K.Miloslavsky@univer.kharkov.ua; Olga.N.Yunakova@univer.kharkov.ua

Поступила в редакцию 16.06.2010 г.

Исследованы экситонные спектры поглощения тонких пленок твердых растворов $(\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x)_2\text{CdI}_4$ и измерен показатель преломления $n(\lambda)$ в области их прозрачности в интервале $0 \leq x \leq 1$. Обнаружен линейный концентрационный ход параметров экситонных полос и оптической диэлектрической проницаемости $\epsilon_\infty(x)$. Установлены локализация экситонов в CdI_2 -подрешетке твердых растворов и их принадлежность экситонам промежуточной связи. Проведено сравнение характеристик экситонов в сегнетоэластиках с соответствующими характеристиками в CdI_2 , RbI и CsI , синтез которых формирует тройные соединения.

Соединения M_2CdI_4 ($\text{M} = \text{Cs}, \text{Rb}$) относятся к сегнетоэластикам с несоразмерной фазой. Оба соединения в упорядоченной соразмерной фазе имеют орторомбическую решетку типа $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ с близкими параметрами $a = 1.074$ и 1.06 нм, $b = 0.846$ и 0.84 нм и $c = 1.485$ и 1.49 нм в Cs_2CdI_4 и Rb_2CdI_4 соответственно (пространственная группа P_{nma} , $z = 4$) [1–3]. Изоструктурность соединений M_2CdI_4 и близкие значения параметров кристаллических решеток способствуют образованию твердых растворов $(\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x)_2\text{CdI}_4$ во всем интервале концентраций.

Спектры поглощения M_2CdI_4 ($\text{M} = \text{Cs}, \text{Rb}$) исследовались ранее [3]. Было установлено, что оба соединения относятся к прямозонным диэлектрикам, и низкочастотные экситонные возбуждения локализованы в CdI_4^{2-} -структурных элементах кристаллической решетки соединений. При такой локализации верх валентной зоны в M_2CdI_4 формируется $5p$ -состояниями I и $4d$ -состояниями Cd, нижняя зона проводимости – $5s$ -состояниями Cd [3].

В настоящей работе исследуются спектры поглощения и дисперсия показателя преломления твердых растворов $(\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x)_2\text{CdI}_4$ в интервале концентраций $0 \leq x \leq 1$.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Твердые растворы $(\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x)_2\text{CdI}_4$ синтезировались путем сплавления в вакууме чистых порошков CsI , RbI и CdI_2 в заданном молярном составе. Тонкие пленки приготавливались термическим осаждением в вакууме сплава на нагретые до 100°C кварцевые подложки по методике [3], за-

тем отжигались в течение часа при той же температуре.

Качество и фазовый состав пленок контролировались по спектрам поглощения, измеренным при $T = 90$ К. Оптический контроль фазового состава возможен из-за существенного различия спектрального положения длинноволновых экситонных полос в $(\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x)_2\text{CdI}_4$ (4.63–4.65 эВ), CdI_2 (4.03 эВ [4]), CsI (5.8 эВ) и RbI (5.74 эВ).

Спектры поглощения измерялись на спектрофотометре СФ-46 в области спектра 2–6 эВ при $T = 90$ К ($0 \leq x \leq 1$) и $T = 290$ К ($x = 0$ и 1). Для измерения спектров поглощения использовались пленки толщиной 100–150 нм. Измерения спектров проведены при 11 значениях x с интервалом $\Delta x = 0.1$.

Параметры длинноволновых экситонных полос (положение E_m , полуширина Γ и ϵ_{2m} – значение мнимой части диэлектрической проницаемости в максимуме полосы) определялись по методике [5] путем аппроксимации экспериментальной зависимости оптической плотности смешанным симметричным контуром, представляющим собой линейную комбинацию лоренцева и гауссова контуров. При аппроксимации добивались наилучшего согласия расчетного контура с измеренными спектрами оптической плотности $D = -\ln t$ на длинноволновом склоне полос.

Показатель преломления $n(\lambda)$ твердых растворов $(\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x)_2\text{CdI}_4$ определялся в спектральном интервале 300–1000 нм интерференционным методом по спектрам пропускания пленок. Для этого использовались достаточно толстые пленки ($t \sim 800$ – 900 нм), в спектрах пропускания $T(\lambda)$ которых в области прозрачности укладывается несколько интерференционных экстремумов. В об-

ласти прозрачности, как правило, дисперсия констант невелика, поэтому экстремальные значения пропускания достигаются при условии $4nt = m\lambda$, где m — четные целые числа для максимумов и нечетные для минимумов. Толщина пленок измерялась с помощью интерферометра Линника МИИ-4. Неизвестный порядок интерференции m находился по спектральному положению соседних максимумов или минимумов. Показатель преломления рассчитывался по приведенной формуле.

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК $(\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x)_2\text{CdI}_4$

По структуре спектра и положению основных полос спектры поглощения тонких пленок $(\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x)_2\text{CdI}_4$ $0 \leq x \leq 1$ подобны (рис. 1). В спектрах при $T = 90$ К наблюдаются интенсивная A_1 -полоса, более слабая A_2 -полоса, высокочастотные B_1 - и B_2 -полосы. С ростом температуры A - и B -полосы сдвигаются в длинноволновую область спектра, уширяются и ослабевают за счет экситон-фононного взаимодействия (ЭФВ), что указывает на их связь с экситонными возбуждениями.

Расстояния между A - и B -полосами $\Delta E_{AB} = \bar{E}_{B_1, B_2} - \bar{E}_{A_1, A_2} = 0.705$ эВ и 0.74 эВ в Cs_2CdI_4 и Rb_2CdI_4 соответственно занимают промежуточное значение между величиной спин-орбитального (СО) расщепления валентной зоны в CdI_2 $\Delta_{\text{CO}} = 0.54$ эВ [6] и в CsI $\Delta_{\text{CO}} = 1.06$ эВ, RbI $\Delta_{\text{CO}} = 1.2$ эВ [7] и соответствуют, по-видимому, СО расщеплению в M_2CdI_4 ($\text{M} = \text{Cs}, \text{Rb}$). Для бинарных соединений СО расщепление верха валентной зоны определяется соотношением

$$\Delta_{\text{CO}} = C(\xi^{(1)}\Delta_{\text{CO}}^{(1)} + \xi^{(2)}\Delta_{\text{CO}}^{(2)}), \quad (1)$$

где $\Delta_{\text{CO}}^{(1,2)}$ — СО расщепление спектра атомов и $\xi^{(1,2)}$ характеризует долю каждого из атомов в СО расщеплении соединения ($\xi^{(1)} + \xi^{(2)} = 1$) [7]. Обобщая формулу (1) на тройное соединение, положив $C = 1$, $\Delta_{\text{CO}}^{(1)} = \Delta_{\text{CO}}(\text{CdI}_2) = 0.54$ эВ, $\Delta_{\text{CO}}^{(2)} = \Delta_{\text{CO}}(\text{CsI}) = 1.06$ эВ [7] и считая, что для Cs_2CdI_4 $\Delta_{\text{CO}} = 0.705$ эВ, а для Rb_2CdI_4 $\Delta_{\text{CO}} = 0.74$ эВ и $\Delta_{\text{CO}}^{(2)} = \Delta_{\text{CO}}(\text{RbI}) = 1.2$ эВ [7], мы вычислили из (1) $\xi^{(1)} = 0.68, 0.69$ и $\xi^{(2)} = 0.32, 0.31$ в Cs_2CdI_4 и Rb_2CdI_4 соответственно. Отсюда следует, что основной вклад в СО расщепление в M_2CdI_4 вносит CdI_2 -подрешетка, что служит дополнительным доказательством локализации экситонных возбуждений в CdI_4^{2-} -тетраэдрах соединений.

С понижением температуры экситонные A - и B -полосы в $(\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x)_2\text{CdI}_4$ расщепляются на A_1 -

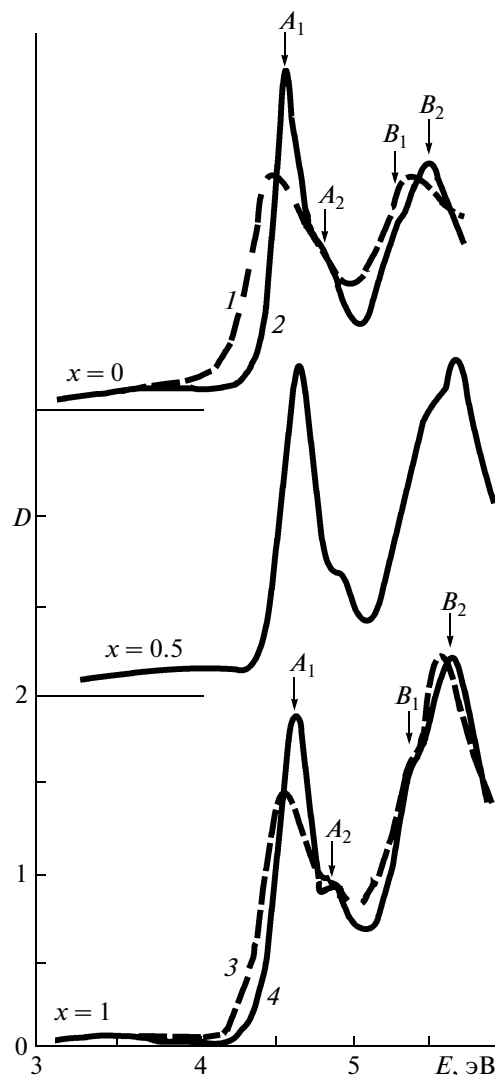


Рис. 1. Спектры поглощения тонких пленок $(\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x)_2\text{CdI}_4$: 1, 3 — $T = 290$ К, 2, 4 — $T = 90$ К.

A_2 - и B_1 -, B_2 -полосы. Величины расщепления полос A $\Delta E_A = E_{A_2} - E_{A_1} = 0.24$ ($x = 0$), 0.29 эВ ($x = 1$) и B $\Delta E_B = E_{B_2} - E_{B_1} = 0.25$ ($x = 0$), 0.28 эВ ($x = 1$) близки, что указывает на общую природу расщепления обеих полос.

Для выяснения природы расщепления экситонных полос A и B рассмотрим более подробно строение кристаллической решетки соединений Cs_2CdI_4 и Rb_2CdI_4 . Как уже отмечалось выше, оба соединения относятся к слоистым кристаллам типа $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ со слоями, перпендикулярными оси c . В плоскости (ab) расположены тетраэдры CdI_4 . Длины связи $d_{\text{Cd-I}}$ в Cs_2CdI_4 варьируют от 0.274 до 0.313 нм, т.е. тетраэдры несколько искажены, и величина $d_{\text{Cd-I}}$ заметно меньше, чем сумма ионных радиусов по Полингу ($d_{\text{Cd-I}} = 0.313$ нм), что указывает на вклад ковалентной связи в них.

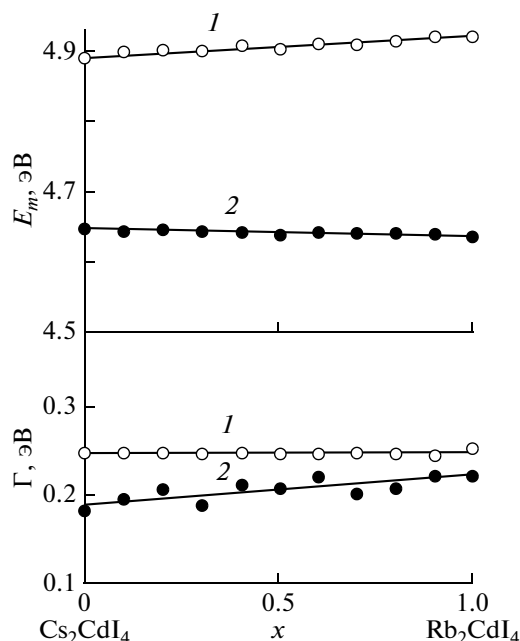


Рис. 2. Концентрационная зависимость спектрального положения $E_m(x)$ (а) и полуширины $\Gamma(x)$ (б) длинноволновых экситонных полос $A_1(2)$ и $A_2(1)$ в тонких пленках $(\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x)_2\text{CdI}_4$.

Между тетраэдрами в слоях и межслоевом промежутке расположены ионы Cs^+ с $d_{\text{Cs-I}} = 0.385$ – 0.428 нм, близким по величине к сумме ионных радиусов ($d_{\text{Cs-I}} = 0.385$ нм). Структура кристаллов Rb_2CdI_4 близка к вышеописанной структуре Cs_2CdI_4 .

Наиболее эффективно трансляционный перенос экситонов между эквивалентными тетраэдрами совершается вдоль короткой оси **b**. Между эквивалентными тетраэдрами расположен тетраэдр, несколько смещенный относительно оси **b**, с интервалом по нашей оценке $d_{\text{Cd-Cd}} = 0.546$ нм для Cs_2CdI_4 и 0.54 нм для Rb_2CdI_4 . Перенос экситонов между соседними неэквивалентными тетраэдрами должен привести к давидовскому расщеплению экситонных зон [8]. По-видимому, расщепление *A*- и *B*-полос в спектрах Cs_2CdI_4 и Rb_2CdI_4 связано с давидовским расщеплением экситонных зон [9].

В спектрах поглощения $(\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x)_2\text{CdI}_4$ с ростом концентрации x увеличивается интенсивность *B*-полос (рис. 1), по-видимому, из-за наложения на B_2 -полосу экситонного поглощения в подрешетке $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{I}$ соединений. В CsI длинноволновая экситонная полоса расположена при 5.8 эВ (90 К), в RbI – при 5.74 эВ. С ростом x экситонная полоса в подрешетке $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{I}$ нелинейно сдвигается в низкочастотную область спектра [10]. B_2 -полоса в $(\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x)_2\text{CdI}_4$, напротив, с ростом x сдвигается в высокочастотную область

от 5.6 ($x = 0$) до 5.65 эВ ($x = 1$). Следует отметить также, что интенсивность *B*-полос завышена еще и из-за их наложения на непрерывный спектр междузонного поглощения, примыкающего к *A*-полосам. Взаимодействие *B*-экситонов с непрерывным спектром приводит к их автолокализации и дополнительному уширению *B* полос. Полуширина полос B_1 ($\Gamma(1) = 0.32$ эВ) и B_2 ($\Gamma(1) = 0.34$ эВ) при $x = 1$ значительно больше полуширины полос A_1 ($\Gamma(1) = 0.22$ эВ) и A_2 ($\Gamma(1) = 0.25$ эВ). Точное определение параметров высокочастотных экситонных полос B_1 и B_2 сложно из-за трудностей отделения непрерывного спектра. Поэтому исследовались концентрационные зависимости спектрального положения $E_m(x)$ и полуширины $\Gamma(x)$ только низкочастотных экситонных полос A_1 и A_2 (рис. 2).

Концентрационный ход $E_m(x)$ и $\Gamma(x)$ линеен и описывается зависимостью

$$E_m(x) = E_m(0) + ax \quad (2a)$$

$$\Gamma(x) = \Gamma(0) + Ax, \quad (2б)$$

где $E_m(0) = 4.65, 4.89$ эВ, $a = dE_m/dx = -1.2 \times 10^{-3}, 3 \times 10^{-3}$ эВ, $\Gamma(0) = 0.18, 0.25$ эВ, $A = d\Gamma/dx = 4.5 \times 10^{-3}, 0$ эВ для полос A_1 и A_2 . В твердых растворах бинарных соединений, как правило, в ходе $E_m(x)$ наблюдается низкочастотный прогиб при $x \approx 0.5$, а $\Gamma(x)$ достигает максимума при $x \approx 0.5$. Причиной нелинейности являются мелкомасштабные флуктуации состава из-за разупорядоченности твердого раствора, а также крупномасштабная флуктуация, связанная с технологией приготовления образцов. Линейный ход концентрационных зависимостей спектрального положения экситонных полос $E_m(x)$ и полуширины $\Gamma(x)$ в $(\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x)_2\text{CdI}_4$ подтверждает локализацию экситонных возбуждений в структурных элементах CdI_4^{2-} кристаллической решетки соединений.

Для выяснения характера экситонных состояний в $(\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x)_2\text{CdI}_4$ нужно оценить радиус экситона a_{ex} . Вычислим предварительно значение оптической диэлектрической проницаемости $\epsilon_\infty(x)$, необходимой для определения a_{ex} .

ДИСПЕРСИЯ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ $n(\lambda)$ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $(\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x)_2\text{CdI}_4$

Полученные по описанной выше методике спектральные зависимости $n(\lambda)$ для разных x (рис. 3) хорошо описываются одноосцилляторной моделью [11]:

$$\epsilon_1 = n^2 = 1 + \frac{E_d E_0}{E_0^2 - E^2}, \quad (3)$$

где $E = \hbar\omega$, E_0 и E_d – параметры одноосцилляторной модели. E_0 определяет спектральное положение

ние эффективного осциллятора, связанного с междузонными оптическими переходами. По своему положению величина $E_0 > E_g$ и близка к максимуму электронной полосы поглощения [11]. E_d — дисперсионная энергия, характеризующая силу междузонных переходов.

Как следует из (3), зависимость $(n^2 - 1)^{-1}$ от E^2 должна иметь линейный характер, что подтверждается ее построением по найденным значениям $n(\lambda)$ в интервале λ 350–1000 нм и во всем интервале x . Обнаружено, что концентрационный ход $E_0(x)$ и $E_d(x)$ (рис. 4) линейный:

$$E_0(x) = E_0(0) - b_0x, \quad (4a)$$

$$E_d(x) = E_d(0) - b_dx, \quad (4б)$$

где $E_0(0) = 7.5 \pm 0.3$, $b_0 = dE_0/dx = 1.1 \pm 0.5$, $E_d(0) = 19.3 \pm 0.8$, $b_d = dE_d/dx = 5.9 \pm 1.4$ эВ. Расчетные зависимости $n(\lambda)$ по (3) с найденными значениями E_0 и E_d хорошо согласуются с экспериментальными (рис. 3). Как уже отмечалось выше $E_0 > E_g$, что согласуется с экспериментальными данными [3]. В [11] показано, что E_d пропорционально плотности вещества ρ , т.е. E_d характеризует пористость пленки. По-видимому, большие отклонения экспериментальных значений $E_d(x)$ от линейной зависимости (4б) обусловлены изменением пористости пленок от образца к образцу.

ЭКСИТОННЫЕ СОСТОЯНИЯ В Cs_2CdI_4 И Rb_2CdI_4

Полученные результаты позволяют более детально изучить экситонные состояния, определяющие спектральное положение длинноволновых полос в Cs_2CdI_4 и Rb_2CdI_4 и их твердых растворах, и провести сравнение с характеристиками экситонов в CdI_2 и MI .

Как следует из (3), экстраполяция $\hbar\omega = E$ к нулевой частоте дает оптическую диэлектрическую проницаемость $\epsilon_\infty = 1 + E_d/E_0$ — важную константу, используемую при анализе экситонов в кристаллах с промежуточной электронно-дырочной связью [12]. Из рис. 4 следует линейный спад $\epsilon_\infty(x)$ с ростом концентрации Rb:

$$\epsilon_\infty(x) = \epsilon_\infty(0) - (d\epsilon_\infty/dx)x, \quad (5)$$

где после обработки методом наименьших квадратов $\epsilon_\infty(0) = 3.58 \pm 0.04$, $d\epsilon_\infty/dx = 0.49 \pm 0.06$. Интересно сравнить найденные значения $\epsilon_\infty(0)$ и $\epsilon_\infty(1)$ с соответствующими значениями 3.05 и 2.72 для CsI и RbI и 4.05 для CdI_2 , синтез которых дает тройные соединения. Величина 4.05 найдена нами путем измерения $n(\lambda)$ в тонких пленках CdI_2 и обработки результатов по (3). Для сравнения воспользуемся интерполяционной формулой

$$\epsilon_\infty(\text{M}_2\text{CdI}_4) = 0.67\epsilon_\infty(\text{MI}) + 0.33\epsilon_\infty(\text{CdI}_2). \quad (6)$$

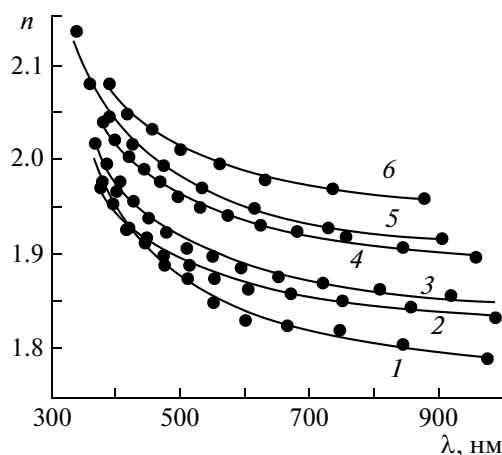


Рис. 3. Спектральная зависимость показателя преломления $n(\lambda)$ тонких пленок $(\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x)_2\text{CdI}_4$: $x = 0$ (1), 0.2 (2), 0.4 (3), 0.6 (4), 0.8 (5), 1 (6). Точки — эксперимент, сплошные кривые — расчет по (3).

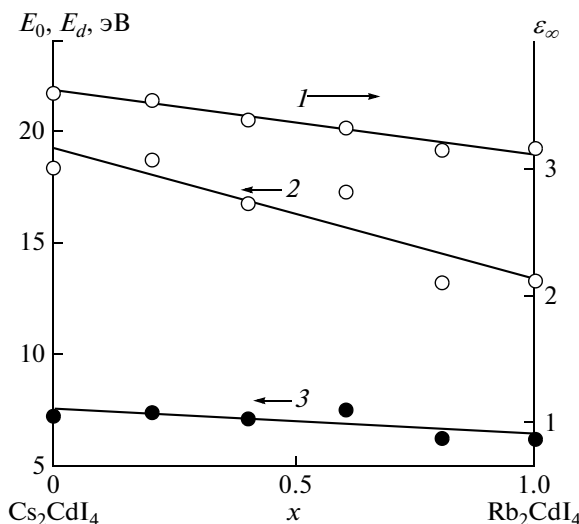


Рис. 4. Концентрационная зависимость параметров одноосцилляторной модели $E_0(x)$ (3) и $E_d(x)$ (2) и оптической диэлектрической проницаемости $\epsilon_\infty(x)$ (1).

Расчет по (6) дает $\epsilon_\infty = 3.38$ для Cs_2CdI_4 и 3.17 для Rb_2CdI_4 , что неплохо согласуется с непосредственно измеренными значениями 3.57 и 3.14 для этих соединений.

Как упомянуто выше, разность $E_{A2} - E_{A1}$ мы приписываем давидовскому расщеплению экситонных полос из-за взаимодействия экситонов в неэквивалентных тетраэдрах в кристаллической решетке M_2CdI_4 . Этот факт установлен при исследовании спектров твердых растворов $\text{Cs}_2(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{I}_4$ [9] и затрудняет оценку энергии связи экситонов R_{ex} в тройных соединениях. Для определения R_{ex} мы поступили следующим образом. Ширина запрещенной зоны E_g в M_2CdI_4 была найдена по точке

Характеристики экситонных состояний в соединениях

Соединение	E_g , эВ	R_{ex} , эВ	ϵ_∞	a_{ex} , Å
Rb ₂ CdI ₄	4.89	0.28	3.14	8.20
Cs ₂ CdI ₄	4.96	0.31	3.57	6.50
CdI ₂	4.17	0.20	4.05	8.9
RbI	6.26	0.58	2.72	4.550
CsI	6.37	0.56	3.05	4.750

перегиба края непрерывного спектра после отделения A_0 - и A_1 -полос от края междузонного поглощения. Отсюда $E_g = 4.96$ и 4.89 эВ для Cs₂CdI₄ и Rb₂CdI₄ соответственно [3]. Величина R_{ex} определялась по разности $R_{ex} = E_g - E_{A1}$ и оказалась равной 0.31 и 0.28 эВ. Процедуру определения R_{ex} при $x \neq 0, 1$ мы не проводили, учитывая близость этих величин и линейный ход $E_{A1}(x)$.

Зная R_{ex} и ϵ_∞ , можно определить радиус экситона, так как в рамках модели Ванье–Мотта для $1s$ -экситона

$$a_{ex} = a_B \frac{R}{R_{ex}\epsilon_{ef}}, \quad (7)$$

где $a_B = 0.529 \times 10^{-8}$ см – боровский радиус, $R = 13.6$ эВ – постоянная Ридберга, ϵ_{ef} – диэлектрическая проницаемость, определяющая кулоновскую связь электрона и дырки, $\epsilon_\infty < \epsilon_{ef} < \epsilon_0$, ϵ_0 – статическая проницаемость. Для резонансных частот, определяющих возбуждение экситонов в исследуемых соединениях, естественно положить $\epsilon_{ef} = \epsilon_\infty$, так как резонансные частоты существенно больше собственных частот колебаний решетки. Другими словами, возбуждение экситонов не сопровождается смещением атомов. Отсюда по (7) мы получаем при найденных значениях R_{ex} и ϵ_∞ $a_{ex} = 6.5$ Å для Cs₂CdI₄ и $a_{ex} = 8.2$ Å для Rb₂CdI₄.

Сравним найденные характеристики экситонных состояний в этих соединениях с соответствующими характеристиками в CdI₂, RbI и CsI, при синтезе которых формируются сегнетоэластики.

Известно, что CdI₂ принадлежит к непрямозонным диэлектрикам. Нами обнаружено, однако, что введение в CdI₂ примеси Zn с небольшой концентрацией ($x \cong 0.01$) приводит к уничтожению поглощения на участке не прямых переходов (3.5–4 эВ), усилению экситонной полосы X_1 при 3.93 эВ, связанной с прямыми переходами, и к появлению более слабой полосы X'_1 при 4.12 эВ [13]. На основании этих данных найдены $R_{ex} = 0.2$ эВ и $E_g = 4.17$ эВ. Найденная величина E_g близка к теоретической оценке $E_g = 4.03$ эВ [6] для прямых переходов в CdI₂. Для оценки a_{ex} в CdI₂ мы использовали $\epsilon_\infty = 4.05$ в (7), отсюда $a_{ex} = 8.9$ Å.

Экситонные спектры поглощения в RbI и CsI были исследованы в ранних работах [14–16] по пропусканию тонких пленок иодидов, нанесенных на прозрачные кристаллические подложки. Длинноволновая часть спектра поглощения в RbI достаточно проста и состоит из узкой интенсивной полосы при 5.74 эВ (10 К), соответствующей возбуждению экситона с главным квантовым числом $n = 1$, и значительно более слабой полосы при 6.12 эВ, соответствующей $n = 2$. По этим данным найдены в рамках модели Ванье–Мотта E_g , R_{ex} и $a_{ex} = 4.55$ Å [15]. Спектр поглощения CsI более сложен из-за наличия нескольких длинноволновых экситонных пиков с $n = 1$, в связи с чем изучению электронных зон и анализу экситонного спектра посвящен ряд экспериментальных [14, 16] и теоретических [17, 18] работ. В [14] по положению наиболее длинноволнового пика при 5.81 эВ ($n = 1$) и более слабого при 6.23 эВ ($n = 2$) найдены E_g , R_{ex} , и по ϵ_∞ мы вычислили $a_{ex} = 4.75$ Å. Принадлежность слабого пика при 6.23 эВ $2s$ -экситону подтверждается также расчетом строения электронных зон в CsI [18], где показано, что экситоны в CsI генетически связаны с p -подобной валентной зоной и s - и d -подобными зонами проводимости в точке Γ зоны Бриллюэна.

Характеристики экситонов в Rb₂CdI₄, Cs₂CdI₄, CdI₂, RbI и CsI сведены в таблице. Из приведенных данных по E_g , R_{ex} и a_{ex} можно сделать следующие выводы. Все эти характеристики для Rb₂CdI₄ и Cs₂CdI₄ имеют промежуточное значение между соответствующими величинами для CdI₂ и RbI, CsI, однако значения E_g и R_{ex} в сегнетоэластиках ближе к таковым в CdI₂, чем в MI. На этот факт указывают следующие разности. Так, $\Delta E_g = E_g(\text{Rb}_2\text{CdI}_4) - E_g(\text{CdI}_2) = 0.72$ эВ, в то время как $E_g(\text{RbI}) - E_g(\text{Rb}_2\text{CdI}_4) = 1.44$ эВ, сходные разности для Cs-содержащих соединений 0.79 и 1.41 эВ, несмотря на то, что в сегнетоэластиках на одну молекулу CdI₂ приходится две молекулы MI. С точки зрения метода ЛКАО эти результаты косвенно свидетельствуют о меньшем вкладе волновых функций Rb и Cs по сравнению с волновыми функциями Cd и I в формирование краев зоны проводимости и валентной зоны, примыкающих к запрещенному промежутку в M₂CdI₄. Об этом выводе свидетельствуют также разности для R_{ex} : $\Delta R_{ex} = R_{ex}(\text{Rb}_2\text{CdI}_4) - R_{ex}(\text{CdI}_2) = 0.08$ эВ, $R_{ex}(\text{RbI}) - R_{ex}(\text{Rb}_2\text{CdI}_4) = 0.3$ эВ и для Cs-содержащих соединений 0.11 и 0.25 эВ соответственно. Данные по ΔR_{ex} и особенно по Δa_{ex} свидетельствуют о большей локализации экситонов в тетраэдрах CdI₄²⁺ сегнетоэластика Rb₂CdI₄, чем Cs₂CdI₄.

Следует подчеркнуть, что представленные выводы имеют качественный характер, так как сопоставленные данные принадлежат соединениям

с различной кристаллической решеткой: кубической в MnI_2 , гексагональной в CdI_2 и орторомбической в M_2CdI_4 . Анизотропия последних указывает на различие главных компонент тензора ϵ , что в нашем анализе не учитывалось. Как показывает эксперимент, слоистый характер CdI_2 и M_2CdI_4 способствует ориентации кристаллитов в тонких пленках осью с перпендикулярно подложке, т.е. найденные значения ϵ_∞ равны ϵ_\perp для CdI_2 и ϵ_\perp для M_2CdI_4 ($\epsilon_\perp = 0.5(\epsilon_a + \epsilon_b)$). Более точные данные по спектрам поглощения M_2CdI_4 можно было бы получить при осаждении пленок на соответствующие прозрачные кристаллические подложки, но выбор последних затруднителен. Тем не менее представленный анализ полезен при дальнейшем исследовании электронных зон и экситонов в M_2CdI_4 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представленной работе мы исследовали экситонные спектры поглощения тонких пленок сегнетоэластиков Rb_2CdI_4 , Cs_2CdI_4 и их твердых растворов $(\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x)_2\text{CdI}_4$, а также дисперсию показателя преломления в области их прозрачности. На основании этих данных обнаружен линейный концентрационный ход спектрального положения длинноволновых экситонных А-полос и их полуширины, энергии спин-орбитального взаимодействия и оптической диэлектрической проницаемости. Все эти данные использованы для сравнения характеристик экситонов в M_2CdI_4 с соответствующими характеристиками для CdI_2 , RbI и CsI , синтез которых дает кристаллическую структуру сегнетоэластиков. Результаты всестороннего анализа свидетельствуют о локализации экситонных состояний в подрешетке CdI_2 в большей степени в Rb_2CdI_4 и в меньшей в Cs_2CdI_4 и на принадлежность экситонов в сегне-

тоэластиках экситонам промежуточной кулоновской связи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Aleksandrov K.S., Melnikova S.V., Flerov I.N., Vasilev A.D., Kruglik A.I., Kokov I.I. // Phys. Stat. Sol. (a). 1988. V. 105. P. 441.
2. Touchard V., Louer V., Auffredic J.P., Louer D. // Rev. Chim. Miner. 1987. V. 24. P. 414.
3. Юнакова О.Н., Милославский В.К., Коваленко Е.Н. // ФНТ. 2003. Т. 29. № 8. С. 922.
4. Tubbs M.K. // J. Phys. Chem. Sol. 1968. V. 29. № 7. P. 1191.
5. Юнакова О.Н., Милославский В.К., Коваленко Е.Н. // Опт. и спектр. 2008. Т. 104. № 4. С. 631.
6. Pollini I., Tomas J., Coehoorn R., Haas C. // Phys. Rev. B. 1986. V. 33. P. 5747.
7. Кардона М. Модуляционная спектроскопия. М.: Мир, 1972. С. 416.
8. Давыдов А.С. Теория молекулярных экситонов. М.: Наука, 1968. 296 с.
9. Милославский В.К., Юнакова О.Н., Коваленко Е.Н. // Опт. и спектр. 2010. Т. 108. № 4. С. 653.
10. Hirai T., Hashimoto S. // Proc. of EXCON'96, the 2nd International Conference on Excitonic Processes in Condensed Matter. Dresden University Press, 1996. P. 167.
11. Wemple S.H. // Phys. Rev. B. 1973. V. 7. № 8. P. 3767.
12. Бассани Ф., Парравичини Д.П. Электронные состояния и оптические переходы в твердых телах. М.: Наука, 1982. С. 391.
13. Юнакова О.Н., Милославский В.К., Коваленко Е.Н. // ФНТ. 2002. Т. 28. № 4. С. 406.
14. Fisher F., Hilsch R. // Nacht. Acad. Wiss. Göttingen II Math.-Phys. 1959. K1. № 8.
15. Ramamurti J., Teegarden K. // Phys. Rev. 1966. V. 145. № 2. P. 698.
16. Teegarden K., Baldini G. // Phys. Rev. 1964. V. 136. № 6A. P. 1721.
17. Phillips J.C. // Phys. Rev. 1967. V. 155. № 3. P. 896.
18. Onodera J. // J. Phys. Soc. Japan. 1968. V. 25. № 2. P. 469.